

Analyse des Marienbrunnens von Gabernegg in Südsteiermark.

Von Prof. Gottlieb.

Die genannte Quelle, Eigenthum des Herrn F. Vosou, findet sich an der alten von Pöltschach nach Rohitsch führenden Strasse. Etwa 100 Schritte von ihr entfernt liegt der den Herrn Ständen der Steiermark gehörige sogenannte Gabernegger Sauerbrunnen und ungefähr 600 Fuss weiter quillt der Obrohitscher Sauerbrunnen. Alle drei Quellen werden als alkalische Säuerlinge geschätzt und versendet. Die Marienquelle ist mit einer Steineinfassung versehen und liefert in 24 Stunden ungefähr 170 österreichische Mass Wasser. Die Temperatur desselben ermittelte ich am 3. December 1857 bei einer Lufttemperatur von $4\cdot5^{\circ}$ zu $8\cdot3^{\circ}$ C. Das Wasser perlt nur sehr unbedeutend wenn es zu Tage kommt; es hat den bekannten angenehm säuerlichen Salzgeschmack der Quellen dieser Art in hohem Grade und trübt sich an der Luft erst nach längerem Stehen oberflächlich.

Durch 6 Monate in wohlverkorkten Flaschen aufbewahrt, blieb es vollkommen klar und am Boden fanden sich nur höchst geringe Mengen eines gelblichen, flockigen Körpers, der hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestand, dem etwas Eisenoxyd beigemischt war.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde in der gewöhnlichen Weise vorgenommen. Das Fläschchen fasste bei $+ 18^{\circ}$ C. 72·8825 Gramm reines und 73·4495 Gramm Mineralwasser, woraus sich das specifische Gewicht des Letzteren zu 1·0077 ergibt.

Qualitative Analyse.

Das durch Kochen von der freien und als Bicarbonat gebundenen Kohlensäure befreite Wasser lieferte einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde. In Salzsäure gelöst, bewirkte in der klaren Flüssigkeit Ammoniak einen geringen Niederschlag von

Eisenoxyd und Thonerde, die in bekannter Weise geschieden wurden. Die Thonerde erwies sich bei der Prüfung mit molybdänsaurem Ammoniak als phosphorsäurehaltig. Neben der an Thonerde gebundenen Phosphorsäure konnte weiter keine in dem Wasser aufgefunden werden.

Die von dem obigen Niederschlage abfiltrirte, ammoniakalische Lösung ergab, mit den gewöhnlichen Reagentien geprüft, die Anwesenheit von Kalk und Bittererde. Von letzterer blieb auch eine merkliche Menge in der beim Kochen des Wassers erhaltenen, von den kohlsauren Erden abfiltrirten, stark alkalischen Flüssigkeit zurück. Diese wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Der Weingeist nahm Chlormetalle und salpetersaure Salze auf. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Ein Theil des Rückstandes, zur Aufsuchung von Jod verwendet, deutete mit den gewöhnlichen Mitteln, wie Stärkekleister und Zusatz von Schwefelsäure, oder Salzsäure und jodsaurem Natron endlich mit Chlorpalladium nur sehr geringe Spuren von Jod an. Dagegen fanden sich in dem weingeistigen Auszuge merkliche Mengen von Salpetersäure, welche sich leicht mittelst Eisenvitriol und Schwefelsäure erkennen liess, auch auf Zusatz von Schwefelsäure allein sich durch den Geruch verrieth.

Das uneingedampfte, mit überschüssiger Salpetersäure bis zur Austreibung der Kohlensäure erwärmte Wasser lieferte mit salpetersaurem Silberoxyd und Baryt Niederschläge, woraus sich die Anwesenheit von Chlor und Schwefelsäure ergibt.

Eine grössere Partie des Wassers wurde ferner mit Salzsäure übersättigt und in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Behandlung mit Wasser blieb Kieselsäure zurück. Diese, mit kohlsaurem Natron durch längere Zeit in einer Platinschale gekocht, löste sich fast vollständig auf. Der ungelöste Theil wurde mit kohlsaurem Natron geschmolzen, mit Wasser, und das darin Unlösliche mit Salzsäure behandelt, worin es sich unter Aufbrausen löste. Gypslösung brachte in dieser Flüssigkeit schnell einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor. Strontian konnte nicht nachgewiesen werden. Wiederholte Versuche in dem von den kohlsauren Erden nach dem Kochen abfiltrirten und eingedampften Wasser Borsäure aufzufinden, ergaben gleichfalls ein negatives Resultat.

Die Lösung der Alkalien wurde mit Salzsäure neutralisirt, dann mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd eingedampft und der Rückstand gegläht. Nach Behandlung mit Wasser und Filtriren von der abgetrennten Bittererde konnte mittelst Platinchlorid in der Lösung keine deutliche Spur von Kali nachgewiesen werden, obwohl alle Vorsichten hiebei zur Anwendung kamen.

Die Behandlung des Salzes mit Äther und absolutem Alkohol ergab, dass nur höchst geringe Quantitäten eines Chlormetall an dieses Gemenge abgegeben wurden, die nach dem Verdampfen desselben als eine kaum erkennbare Salzschiebt den Boden der Glasschale bedeckten und auf dem Platindrath vor dem Löthrohre die Natronreaction zeigten. Die Methode mit phosphorsaurem Natron führte bei Aufsuchung des Lithions ebenfalls zu keinem Resultat, woraus sich ergibt, dass von den Alkalien blos Natron sich in dem Wasser findet und Kali so wie Lithion, wenn überhaupt, nur in ausserordentlich geringer Menge vorhanden sein können.

Als normale Bestandtheile der Marienquelle ergeben sich also: Eisenoxydul, basisch-phosphorsaure Thonerde, Kalk, Baryt, Natron, Chlor (Spuren von Jod), Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure. Durch Eindampfen einer grösseren Menge des Wassers und schwaches Glühen des völlig weissen Rückstandes, der dadurch nicht die geringste Bräunung erlitt, ergab sich die Abwesenheit nachweisbarer Quantitäten von organischen Substanzen.

Quantitative Analyse.

Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

202·948 Gramm Wasser wurden in einem Platinschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Luftbade bei 200° C. getrocknet. Er wog 1·257 Gramm. Daraus ergibt sich der Gesammtgehalt an fixen Bestandtheilen auf 100 Theile Wasser zu 0·619%.

Bestimmung des Chlors.

I. 438·815 Gramm Wasser, mit Salpetersäure übersättigt und gelinde erwärmt, gaben 0·03 Gramm Chlorsilber.

- II. 708·917 Gramm gaben 0·0495 Gramm Chlorsilber. Aus beiden Daten folgt übereinstimmend der Procentgehalt des Wassers an Chlor zu 0·00168 %.

Bestimmung des Kalks.

- I. Die bei der Bestimmung des Chlors unter I erhaltene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, von dem Chlorsilber abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Der Kalk wurde als schwefelsaures Salz gewogen. 438·815 Gramm Wasser lieferten 0·086 schwefelsauren Kalk, also für 100 Theile 0·00808 % Kalk.
- II. Die bei der Bestimmung des Chlors unter II erhaltene Flüssigkeit gab bei derselben Behandlung 0·15 Gramm schwefelsauren Kalk, was 0·0087 % Kalk entspricht.

Bestimmung der Bittererde.

Aus der bei der Kalkbestimmung II erhaltenen abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Bittererde mit phosphorsaurem Natron ausgefällt. Die schliesslich gewonnene pyrophosphorsaure Bittererde wog 0·233 Gramm, welche 0·0119 Procente reine Bittererde repräsentiren.

Bestimmung der Kieselsäure.

- I. 6465·8 Gramm Wasser hinterliessen nach Zusatz von Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen in angesäuertem Wasser 0·192 Gramm Kieselsäure.
- II. 4701 Gramm Wasser gaben bei derselben Behandlung 0·132 Gramm Kieselsäure.

Beide Versuche ergeben übereinstimmend einen Gehalt von 0·0028 Procenten Kieselsäure.

Bestimmung des Eisenoxyduls.

12166·8 Gramm Wasser, mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und nach der Trennung von der Kieselsäure mit Schwefelammonium versetzt, gaben einen schwarzen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst wurde. Die erwärmte mit etwas chlorsaurem Kali und hierauf mit Weinsteinsäure versetzte Flüssigkeit lieferte nach wiederholtem Zusatz von Schwefelammonium reines Schwefeleisen, welches

in bekannter Weise in Eisenoxyd übergeführt und als solches gewogen wurde. Man erhielt 0·031 Gramm Eisenoxyd, entsprechend 0·00022 Procenten Eisenoxydul.

Bestimmung der Thonerde.

Bei ähnlicher Behandlung wie oben, wurde aus 4701 Gramm Wasser das Gemenge von Eisen- und Thonerdesalz mit Weinstein-säure und dann mit Schwefelammonium versetzt, vom Schwefeleisen abfiltrirt, die eingedampfte Flüssigkeit mit reinem Kalisalpeter vermischt, in einer weiten Platinschale zur Trockne gebracht und hierauf bis zum Schmelzen und völliger Zerstörung der Weinsäure erhitzt. Nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure, welche den Rückstand vollkommen löste, wurde die Thonerde mit Ammoniak ausgefällt. Ihr Gewicht betrug 0·0085 Gramm, für 100 Theile Wasser also 0·000185 %.

Bestimmung des Baryts.

15181·8 Gramm Wasser, nach der oben bei der qualitativen Analyse mitgetheilten Methode behandelt, gaben 0·0255 Gramm schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Procentgehalt von 0·00011 Baryt ergibt.

Bestimmung des Natrons.

248·541 Gramm Wasser wurden zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, so lange mit Wasser behandelt als dieses etwas aufnahm, lieferte eine Flüssigkeit, welche mit Salzsäure etwas übersättigt, mit Quecksilberoxyd versetzt und nach völliger Austrocknung geglüht wurde. Das zurückbleibende Chlornatrium, mittelst Wasser von der Bittererde befreit, wurde in schwefelsaures Natron übergeführt, dessen Gewicht 1·8515 Gramm betrug, was einem Gehalt von 0·3263 % Natron entspricht.

Bestimmung der Schwefelsäure.

252·6675 Gramm Wasser, mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbarium versetzt, lieferten 0·074 Gramm schwefelsauren Baryt. Diese Zahl führt zu 0·01006 Procenten Schwefelsäure.

Bestimmung der Salpetersäure.

Die quantitative Ausmittlung der Salpetersäure lässt sich bekanntlich bei Mineralwässern nicht mit voller Schärfe durchführen. Man kann nur auf annähernd richtige Resultate rechnen. Nachdem ich die Methode von Pelouze, eine gewogene Menge Eisenoxydulsalz mittelst der vorhandenen Menge Salpetersäure zu oxydiren und den Rest des Eisenoxyduls durch saures chromsaures Kali zu bestimmen, bei wiederholten Versuchen als nicht ganz zuverlässig erkannt hatte und mir vom übermangansauren Kali im vorliegenden Falle keinen besseren Erfolg versprach, führte ich die Bestimmung in folgender Weise durch. Der Abdampfungsrückstand einer gewogenen Menge Wasser wurde mit Weingeist so lange ausgezogen, als dieser überhaupt etwas aufnahm. In der Lösung fand sich demnach die Gesamtmenge des salpetersauren Natrons neben Chlornatrium. Sie wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit versetzte ich in einer Retorte mit überschüssiger reiner Schwefelsäure und destillirte bei guter Kühlung so lange als eine saure Flüssigkeit überging. Diese enthielt die von dem Chlornatrium herrührende Salzsäure und den grössten Theil der Salpetersäure, da sie bei der Verdünnung der Flüssigkeit vom Chlorwasserstoff nur in sehr geringem Grade zerlegt werden konnte.

Das Destillat wurde mit kohlen saurem Baryt, schliesslich mit Barytwasser im Überschusse gesättigt, dann die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt, zum Kochen erwärmt und abfiltrirt. Aus der so erhaltenen Lösung von Chlorbarium und salpetersaurem Baryt wurden das Chlor und der Baryt direct und die Salpetersäure endlich aus dem Verlust bestimmt. 6465·8 Gramm Wasser lieferten bei diesem Verfahren 0·605 Gramm schwefelsauren Baryt, 0·357 Gramm Chlorsilber und 0·035 Gramm metallisches Silber. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0·00138% Salpetersäure.

Bestimmung der Gesamtmenge der Kohlensäure.

Sie wurde in gewöhnlicher Weise vorgenommen. 400 C. C. Wasser lieferten einen Barytniederschlag dessen Gewicht 6·086 Grm. betrug. Nach der Beschaffenheit des Wassers war vorauszusehen, dass dieser Niederschlag hauptsächlich aus kohlen saurem Baryt

bestehen muss. Um dies zu bestätigen, zerlegte ich das feingepulverte Salz mittelst Boraxglas nach dem vom Grafen Schafgotsch angegebenen Verfahren, welches sich sehr leicht ausführen lässt, ganz zuverlässige Resultate gibt und daher in ähnlichen Fällen allen anderen Methoden vorzuziehen ist. 0·911 Gramm des Barytniederschlags verloren dabei 0·2025 Gramm Kohlensäure. Somit waren in 6·086 Gramm Barytniederschlag 1·352 Gramm Kohlensäure enthalten. Da nach dem oben angeführten specifischen Gewicht des Wassers 400 C. C. desselben 403·08 Gramm wiegen, so ergibt sich der Gesamtgehalt des Wassers an Kohlensäure zu 0·670836 Procenten.

Bestimmung der freien Kohlensäure.

Wenn mit Recht angenommen wird, dass das gefundene Natron nach Abzug des dem gefundenen Chlor entsprechenden Natriums, an Schwefelsäure, Salpetersäure und Kohlensäure gebunden sei, dass ferner auch der Kalk, Baryt, die Bittererde und das Eisenoxydul in dieser Form sich im Wasser finden und zwar als doppelt kohlensaure Salze, so kommen von der Gesamtmenge der Kohlensäure auf 100 Theile Wasser 0·50096 Procente Kohlensäure als an Bicarbonate gebunden abzuziehen, denn:

0·31505 Th. Natron	erfordern	0·44450 Th. Kohlensäure
0·01557 „ Kalk	„	0·01370 „ „
0·00022 „ Eisenoxydul	„	0·00030 „ „
0·03308 „ Bittererde	„	0·04236 „ „
0·00016 „ Baryt	„	0·00010 „ „
		0·50096 Th. Kohlensäure.

Demnach verbleiben, in Procenten ausgedrückt, 0·16987 freie Kohlensäure.

In 10000 Theilen Wasser sind also 16·9876 Theile freie Kohlensäure vorhanden. Da 10000 Gramm des Wassers 9923 C. C. repräsentiren und die darin vorfindlichen 16·9876 Gramm Kohlensäure bei 0° C. den Raum von 8540·04 C. C. einnehmen, so ergibt sich der Voluminhalt des Wassers an freier Kohlensäure bei 8° zu 8799·36 C. C. auf 9923 C. C. oder zu 8878 C. C. auf 10000 C. C. Wasser.

Wenn man nun die gewöhnliche Annahme über die Gruppierung der Bestandtheile der Mineralwässer auch hier zu Grunde legt, so ergibt sich, dass enthalten sind in 10000 Theilen Wasser:

	Theile.
Kochsalz	0·277
Glaubersalz	1·790
Salpetersaures Natron	0·405
Kohlensaures Natron	53·730
Kohlensaurer Kalk	1·557
Kohlensaure Bittererde	3·308
Kohlensaurer Baryt	0·016
Kohlensaures Eisenoxydul	0·040
Basisch phosphorsaure Thonerde	0·019
Kieselsäure	0·028
Spuren von Jod und Lithion	

Summe der fixen Bestandtheile . 61·170

An Bicarbonate gebundene

Kohlensäure	25·048
	<hr/> 86·218
Freie Kohlensäure	16·987
Im Ganzen also	<hr/> 103·205

In einem Medicinalpfund zu 5760 Gran sind daher enthalten:

	Gran
Kochsalz	0·159
Glaubersalz	1·031
Salpetersaures Natron	0·233
Kohlensaures Natron	30·948
Kohlensaurer Kalk	0·896
Kohlensaure Bittererde	1·905
Kohlensaurer Baryt	0·009
Kohlensaures Eisenoxydul	0·023
Basisch-phosphorsaure Thonerde	0·012
Kieselsäure	0·016
Summe der fixen Bestandtheile	<hr/> 35·232

An Bicarbonate gebundene

Kohlensäure	14·427
	<hr/>
	49·659
Freie Kohlensäure	9·785
Im Ganzen also	59·444

Aus diesen Mittheilungen ergibt sich also, dass der Marienbrunnen unter die stärksten Natrokreten gezählt werden muss und hinsichtlich der Menge seiner Bestandtheile, namentlich des doppelt kohlensauren Natrons die berühmtesten Quellen dieser Art, wie Bilin, Vichy, Ems, Selters, Rohitsch und ähnliche bedeutend überragt.